

4/7/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014787593 **Image available**

WPI Acc No: 2002-608299/ **200265**

Preparation of trifluorovinyl monomers having terminal nitrile groups used in the production of cross-linked fluorosulfonated nitrides useful for the preparation of membranes, electrolyte polymers and ionomers

Patent Assignee: HYDRO-QUEBEC (HYDR-N)

Inventor: AMEDURI B; BOUCHER M; MANSERI A; AMEDURI B M

Number of Countries: 098 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200250142	A1	20020627	WO 2001CA1439	A	20011012	200265 B
CA 2328433	A1	20020620	CA 2328433	A	20001220	200265
AU 200213687	A	20020701	AU 200213687	A	20011012	200269
EP 1355962	A1	20031029	EP 2001981986	A	20011012	200379
			WO 2001CA1439	A	20011012	

Priority Applications (No Type Date): CA 2328433 A 20001220

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200250142 A1 F 53 C08F-214/22

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

CA 2328433 A1 F C07C-255/10

AU 200213687 A C08F-214/22 Based on patent WO 200250142

EP 1355962 A1 F C08F-214/22 Based on patent WO 200250142

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

Abstract (Basic): **WO 200250142 A1**

NOVELTY - Preparation and copolymerization of trifluorovinyl monomers (I) having terminal nitrile groups.

DETAILED DESCRIPTION - Preparation and copolymerization of trifluorovinyl monomers of formula (I).

- $Z_2C=CWX(CY_2)_nCN$ - (I)

X=O or no atom;

Y=H or F;

Z=H or F;

W=H, F or CF₃; and

$n=0 - 10$.

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

- (1) preparation of fluorinated copolymer;
- (2) cross-linkable fluorosulfonated nitriles; and
- (3) cross-linked elastomers and their uses.

USE - The elastomers obtained are used in the construction of membranes, electrolyte polymers, ionomers, and as components of hydrogen or methanol fuel cells. They can also be used in sealed joints, pump bodies, diaphragms and piston heads.

ADVANTAGE - The copolymers of olefin nitriles with PFSO_2F and terpolymers including VDF produce new elastomers with very low T_g values, good resistance to acids, oil and fuels and good constructive properties.

pp; 53 DwgNo 0/0

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/50142 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 214/22
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA01/01439
- (22) Date de dépôt international :
12 octobre 2001 (12.10.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
2,328,433 20 décembre 2000 (20.12.2000) CA
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : HY-
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75 boul. René-Lévesque
Ouest, 9e étage, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AMÉ-
DURI, Bruno, Michel [FR/FR]; 28, rue Treille Muscate,
F-34090 Montpellier (FR). MANSERI, Abdellatif
[FR/FR]; 76, rue Charles Bonaparte, F-34080 Montpellier
(FR). BOUCHER, Mario [CA/CA]; 200, boul. des
Écureuils, St-Étienne-des-Grès, Québec G0X 2P0 (CA).
- (74) Mandataires : MARCOUX, Paul etc.; Ogilvy Renault,
Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal,
Québec H3A 2Y3 (CA).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: FLUOROSULPHONATED NITRILE CROSSLINKABLE ELASTOMERS BASED ON VINYLIDENE FLUORIDE
WITH LOW TG AND METHODS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : ELASTOMERES RETICULABLES NITRILES FLUOROSULFONES A BASE DE FLUORURE DE VINYLIDENE
PRESENTANT UNE FAIBLE TG ET PROCEDES POUR LEURS PREPARATIONS

(57) Abstract: The invention concerns monomers corresponding to formula: $Z_2C(CWX(CY_2)_n)CN$, wherein: X represents an oxy-
gen atom or no atom; Z and Y represent a hydrogen or fluorine atom; W represents a hydrogen or fluorine atom or a CF_3 group;
and n is a natural integer between 0 and 10 inclusively. Said monomers enable by means of novel copolymerisation and crosslinking
methods to prepare fluorosulphonated nitrile elastomers having very low glass transition temperatures (T_g).

(57) Abrégé : Monomères répondant à la formule $Z_2C=CWX(CY_2)_nCN$ dans laquelle X représente un atome d'oxygène ou aucun
atome, Z et Y représentent un atome d'hydrogène ou de fluor, W représente un atome d'hydrogène ou de fluor ou un groupement CF_3 ;
et n est un nombre entier naturel entre 0 et 10 inclus. Ces monomères permettent grâce à des procédés originaux de copolymérisation
et réticulation de préparer des élastomères nitriles fluorosulfonés présentant de très faibles températures de transition vitreuse (T_g).

WO 02/50142 A1

**ÉLASTOMÈRES RÉTICULABLES NITRILES FLUOROSULFONÉS À
BASE DE FLUORURE DE VINYLIDÈNE PRÉSENTANT UNE FAIBLE T_g
ET PROCÉDÉS POUR LEURS PRÉPARATIONS**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des élastomères réticulables nitriles fluorosulfonés ayant la particularité de présenter de faibles températures de transition vitreuse
10 (T_g).

La présente invention concerne également des procédés originaux permettant notamment la synthèse d'élastomères réticulables présentant de faibles températures de transition vitreuse (T_g) ainsi que l'utilisation de tels élastomères
15 dans la fabrication de pièces stables destinées notamment aux industries aéronautiques, pétrolières, automobiles, minières et nucléaires, ainsi que dans la plasturgie. À titre d'exemple, de tels élastomères sont utiles dans la fabrication de pièces mécaniquement et chimiquement stables telles que les membranes, les électrolytes polymères, les ionomères, les composantes de piles à combustible
20 alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol, les joints d'étanchéité, les joints toriques, les durites, les tuyaux, les corps de pompe, les diaphragmes, et les têtes de piston.

En raison de leur inertie chimique, les membranes échangeuses d'ions
25 partiellement ou totalement fluorées sont habituellement choisies dans des procédés de type chlore-soude ou des piles à combustible alimentées notamment à l'hydrogène ou au méthanol. De telles membranes sont disponibles commercialement sous des appellations telles que Nafion[®], Flemion[®], Dow[®]. D'autres membranes similaires sont proposées par Ballard Inc. dans la demande
30 WO 97/25369, qui décrit des copolymères, entre autres, à base de

tétrafluoroéthylène (TFE) et de perfluorovinyléthers.

La présente invention concerne de plus des composés monomères utilisables notamment dans la synthèse d'élastomères nitriles fluorosulfonés réticulables.

5

Le terme copolymère tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est relatif à des composés formés de macromolécules renfermant des motifs monomères différents au nombre de 2, 3, 4, 5, 6 ou plus. De tels composés à hautes masses molaires sont obtenus lorsque un ou plusieurs monomères polymérisent ensemble. À titre d'exemples de copolymères ainsi obtenus à partir
10 de 3, 4, 5 ou 6 motifs monomères différents, des terpolymères, des tétrapolymères, des pentapolymères et des hexapolymères, obtenus respectivement par les réactions de terpolymérisation, de tétrapolymérisation, de pentapolymérisation et d'hexapolymérisation.

15

ART ANTÉRIEUR

Les élastomères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés (résistance thermique, à l'oxydation, aux ultraviolets (UV), au vieillissement, aux
20 agents chimiques corrosifs et aux carburants; faible tension de surface, faible indice de réfraction, faible constante diélectrique et faible absorption d'eau), ce qui leur ont permis de trouver des applications « high tech » dans de nombreux domaines : joints d'étanchéité (espace, aéronautique), semi-conducteurs
25 (microélectronique), durites, tuyaux, corps de pompes et diaphragmes (industries chimiques, automobiles et pétrolières).

Les élastomères fluorés [(Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 105-187 et Kaut. Gummi Kunst. 39 (1986) 196], et en particulier, les copolymères et les terpolymères à base
30 de fluorure de vinylidène (ou 1,1-difluoroéthylène, VDF, VF₂) sont des polymères

de choix pour des applications telles que les revêtements et peintures ou plus récemment les membranes ou les composantes de piles à combustible. Ces polymères sont résistants à des conditions agressives, réductrices ou oxydantes ainsi qu'aux hydrocarbures, solvants, lubrifiants (Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 138-144).

Or, pour améliorer leurs propriétés d'inertie chimique et leurs propriétés mécaniques, il est nécessaire de réticuler ces élastomères. Les élastomères à base de VDF peuvent être réticulés par diverses voies (chimiques en présence de polyamines, polyalcools et peroxydes organiques ou ionisantes ou par bombardement électronique), bien décrites dans les revues Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 105, Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004, dans l'ouvrage « Modern Fluoropolymers » (1997), chapitres 32 (p. 597) et 18 (p. 335). Il se peut, cependant, que les produits réticulés par les polyamines ou les polyalcools ne correspondent pas aux applications optimales recherchées, par exemple les élastomères comme joints d'étanchéité ou durites, diaphragmes, corps de pompes à usage dans l'industrie automobile [Casaburo, Caoutchoucs et Plastiques 753 (1996) 69]. Or, la réticulation par les peroxydes est plus encourageante, surtout à partir d'élastomères fluoriodés ou fluorobromés.

20

D'autres voies de réticulation des élastomères fluorés sont aussi envisageables : en présence de sels (par exemple, des sels de potassium) d'hydroquinone, de bisphénol A ou de bisphénol AF pour réticuler des élastomères porteurs de groupements pentafluorophényles [Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 157] ; par les systèmes « thiol-ène » entre des élastomères porteurs de fonctions mercaptans et des diènes non-conjugués [Designed Monomers and Polymers 2 (1999) 267] et par réticulation d'élastomères possédant des groupements nitriles à partir d'interactions catalytiques tétraalkyl étain (et particulièrement le tétraphényl étain) ou l'oxyde d'argent. Cette dernière voie est particulièrement intéressante car un cycle triazine très stable à la chaleur, à l'oxydation et aux agents chimiques est

30

formé [Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 105 et chapitre d'A.L. Logothetis « Perfluoroelastomers and their Functionalization » dans l'ouvrage de Hafada, Kitayama, Vogl intitulé « Macromolecular Design of Polymeric Materials » (1997)].

5

Ainsi, l'utilisation de nouveaux monomères réactifs porteurs de fonctions réticulables, des « Cure Site Monomers » (CSM), est particulièrement intéressante pour préparer des élastomères fluorés sur mesure par copolymérisation radicalaire.

- 10 Un des intérêts principaux de la présente invention réside sur l'obtention d'élastomères fluorés porteurs de groupements nitriles.

Cependant, les élastomères nitriles fluorés décrits dans la littérature sont peu nombreux à cause de la complexité des synthèses des monomères : Breazeale
15 [USP 4,281,092 (1981)] ou Nakagawa [USP 4,499,249 (1985)] décrivant les synthèses de $F_2C=CF[OCF_2CF(CF_3)]_nO(CF_2)_mCN$ et de $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)_n$ respectivement en 4 et 6 étapes.

Or, diverses sociétés utilisent des éthers trifluorovinylés sans groupement
20 nitrile, mais fonctionnels contenant aussi d'autres ponts éthers qui favorisent une diminution de la température de transition vitreuse (T_g). Ces monomères fonctionnels ont conduit à des produits industriels.

Par exemple, la société DuPont commercialise des membranes Nafion[®] obtenues
25 par copolymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE) avec le monomère $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$ (PF₆SO₂F). De même, la société Asahi Glass utilise ce monomère sulfoné pour la fabrication de membrane Flemion[®]. D'autres monomères de même fonctionnalité, par exemple, le $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_3F_6SO_2F$ (pour la membrane Aciplex[®], Asahi Chemical)
30 ou le $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$ ou encore de fonctionnalité carboxylate tel que le

monomère $F_2C=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_xC_2F_4CO_2CH_3$ (pour les membranes Nafion® ou Aciplex® lorsque x vaut 1, et pour les membranes Flemion® si x vaut 0) sont aussi utilisées.

5 Cet état nous a donc incité à utiliser le VDF (alcène moins cher et plus facile à mettre en œuvre que le TFE) en plus grande quantité et à envisager sa copolymérisation originale avec des monomères nitriles et des perfluoroalkyl vinyl éthers fonctionnels (PAVE) et/ou des perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers fonctionnels et particulièrement le $PFSO_2F$. En effet, d'une part, les travaux de
10 copolymérisation d'alcènes fluorés avec des éthers vinyliques perfluorés et des monomères nitriles ne font intervenir que le TFE et le perfluorométhyl vinyl éther [USP 4,281,092 (1981) ; USP 4,972,038 (1990) ; USP 5,677,389 (1997) ; WO 97/19982 et brevet européen d'application 11,853 (1980)] et d'autre part, ce monomère présente l'intérêt d'être fonctionnel et favorise des sites de réticulation,
15 afin de préparer des élastomères originaux présentant une bonne résistance à basses températures et de bonnes propriétés de mise en œuvre (« Processability » ou « Aid Processing »). De plus, la société Hydro-Québec a décrit respectivement la copolymérisation aisée du $PFSO_2F$ avec le VDF (dans la demande PCT référencée WO 01/49757) et la terpolymérisation du $PFSO_2F$ avec le VDF et
20 l'HFP (dans la demande PCT référencée WO 01/49760). Par ailleurs, l'utilisation de monomères nitriles favorise la réticulation (par le tétraphényl étain ou l'oxyde d'argent) des polymères formés et améliore leur thermostabilité, leurs propriétés mécaniques et leur résistance aux agents chimiques, au pétrole, aux acides forts et à l'oxydation.

25

Les études les plus concurrentielles concernent la copolymérisation (et la terpolymérisation faisant intervenir une oléfine fluorée et, dans notre cas, le fluorure de vinylidène en particulier) d'éthers trifluorovinyliques avec des monomères nitriles.

30

- On peut remarquer que la plupart des synthèses à base de monomères nitriles et d'éthers trifluorovinyls font intervenir le tétrafluoroéthylène (TFE) tels que les terpolymères TFE / perfluoro(8-cyano-5-méthyl-3,6-dioxa-1-octène) [USP 4,281,092] ou TFE / perfluoro(4-cyanobutyl vinyl éther) [USP 4,499,249]. De plus, en terpolymérisation faisant intervenir un éther perfluorovinyl, le perfluorométhyl vinyl éther (PMVE) est essentiellement utilisé [USP 4,281,092 (1981) ; USP 4,972,038 (1990) ; USP 5,677,389 (1997) ; WO 97/19982 et brevet européen d'application 11,853 (1980)].
- 10 Les synthèses des monomères nitriles sont complexes et délicates; elles nécessitent de nombreuses étapes. Il était donc essentiel de trouver des voies de synthèse originales, simples et rapides pouvant conduire à des monomères et donc des élastomères accessibles industriellement.
- 15 La littérature connue ne fait pas mention de la copolymérisation d'oléfines nitriles avec le PFSO_2F , ni de la terpolymérisation de ces deux monomères avec le VDF, ce qui constitue le caractère distinctif de la présente invention.

20 RÉSUMÉ DE L'INVENTION

- La présente invention décrit la préparation puis la copolymérisation de monomères trifluorovinyls à extrémité nitrile avec des monomères fluorés. Ce procédé conduit à la synthèse de nouveaux élastomères nitriles fluorosulfonés réticulables
- 25 présentant de très basses températures de transition vitreuse (T_g), une bonne résistance aux acides, au pétrole et aux carburants et de bonnes propriétés de mise en œuvre. Ces élastomères contiennent, à titre d'exemple, de 2 à 14 % en moles de 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile (F-CN), de 20 à 30 % en moles de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyl (PFSO_2F) et de 66 à 78 % en
- 30 moles de fluorure de vinylidène (VDF ou VF_2). Dans ce cas précis, ils sont

préparés par copolymérisation radicalaire du F-CN et du PFSO_2F ou par terpolymérisation radicalaire du F-CN, du PFSO_2F et du VDF en présence de différents amorceurs organiques comme par exemple des peroxydes, des peresters ou des diazoïques. D'autres oléfines fluorées telles que le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le 1,2-difluorodichloroéthylène, le 1,1-difluoro-2-chloroéthylène, ou le 1-hydropentafluoropropène peuvent aussi être utilisées dans la tétrapolymérisation. En outre, la présente invention concerne un procédé de réticulation de ces polymères.

10

Enfin, la présente invention concerne l'utilisation des élastomères ainsi obtenus dans des domaines variés d'application notamment dans la fabrication de membranes, de joints d'étanchéité et dans la plasturgie.

15

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est constitué par la famille des composés répondant à la formule I :

20



dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome;

Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor ;

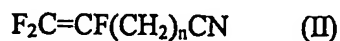
25

Z représente un atome d'hydrogène ou de fluor ;

W représente un atome d'hydrogène ou de fluor ou un groupement CF_3 ; et

n est un nombre entier naturel entre 0 et 10 inclus.

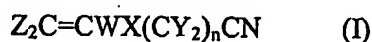
Selon un mode préférentiel de réalisation, la présente invention est constituée par la sous-famille de composés répondant à la formule II :



5

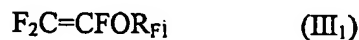
dans laquelle : n est un nombre entier naturel entre 0 et 10 inclus.

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation d'un copolymère fluoré par copolymérisation radicalaire, ledit procédé
10 comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I :



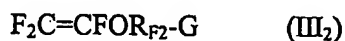
avec un composé répondant à la formule III₁ :

15



dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule
 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n désignant un nombre entier naturel
20 variant de 1 à 10) ; ou

avec un composé répondant à la formule III₂ :



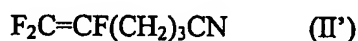
25

dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule
 $(\text{CF}_2\text{CFX}')_y[\text{O}(\text{CF}_2)_l]_m$ où X' représente un atome
de fluor ou un groupement CF_3 ;
30 y , l et m sont des nombres entiers naturels
respectivement entre 1 et 5, 1 et 4, et 0 et 6 inclus;

et

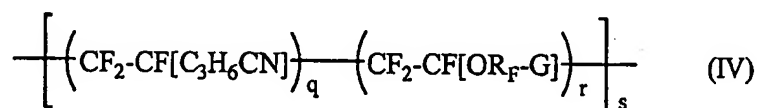
dans laquelle G représente : un groupement fonctionnel SO_2F , CO_2H ,
 CO_2R (avec R désignant le groupement
 $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, dans lequel p représente un nombre
entier naturel variant de 0 à 5) ou désignant un
groupement fonctionnel $\text{P}(\text{O})(\text{OR}')$ dans lequel
R' désigne indépendamment un atome
d'hydrogène ou un groupement alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_5$.

Selon un mode avantageux de réalisation de ce procédé, le copolymère fluoré est
préparé par réaction d'un composé répondant à la formule II' :



avec un composé de formule III₁ ou avec un composé de formule III₂, les
formules III₁ et III₂ étant telles que définies précédemment:

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la formule IV :

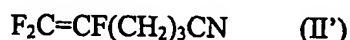


dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} , le groupe G étant absent
lorsque R_F représente R_{F1} et le groupe G étant, lorsqu'il est
présent avec R_{F2} , défini comme précédemment; et

dans laquelle : q, r et s représentent indépendamment des nombres entiers
naturels tels que le rapport q/r varie de 1 à 30 et tel que s varie
de 20 à 300, préférentiellement le rapport q/r varie de 1 à 25

et s varie de 25 à 250, plus préférentiellement encore le rapport q/r varie de 3 à 20 et s varie de 30 à 220.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par un procédé de copolymérisation, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule II' :

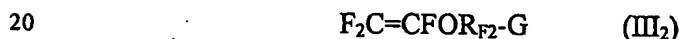


avec un composé répondant à la formule III₁ :



dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10) ; ou

avec un composé répondant à la formule III₂ :

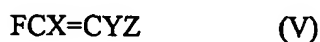


dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule (CF₂CFX')_y[O(CF₂)₁]_m où X' représente un atome de fluor ou un groupement CF₃ ;
y, l et m sont des nombres entiers naturels respectivement entre 1 et 5, 1 et 4, et 0 et 6 inclus ;
et

dans laquelle G représente : un groupement fonctionnel SO₂F, CO₂H, CO₂R (avec R désignant le groupement C_pH_{2p+1}, dans

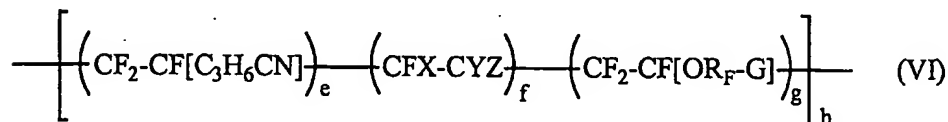
lequel p représente un nombre entier naturel variant de 0 à 5) ou désignant un groupement fonctionnel P(O)(OR') dans lequel R' désigne indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyl en C₁-C₅, et

avec un composé de formule V :



dans laquelle : X, Y et Z représentent indépendamment des atomes d'hydrogène, de fluor, de chlore ou des groupements de formule C_nF_{2n+1} (n valant 1, 2 ou 3) mais en aucun cas X = Y = Z = F,

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la formule VI :



dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} précédemment définis, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1} ; et

dans laquelle : e, f, g et h représentant indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport f/e varie de 5 à 50, tels que le rapport f/g varie de 1 à 20 et tels que h varie de 10 à 250, préférentiellement le rapport f/e varie de 5 à 30, le rapport f/g varie de 2 à 10 et h varie de 15 à 200, plus préférentiellement encore le rapport f/e varie de 10 à 25, le rapport f/g varie de 2 à

5 et h varie de 20 à 150.

Selon un mode avantageux de réalisation des procédés précédemment définis, la réaction de copolymérisation est réalisée en cuvette (type « batch ») et de préférence, cette réaction est réalisée en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.

La réaction est de façon préférentielle amorcée en présence d'au moins un amorceur radicalaire organique choisi de préférence dans le groupe constitué par les peroxydes, les peresters, les percarbonates, les peroxyphthalates d'alkyle et les composés diazoïques.

De façon particulièrement avantageuse, la réaction est réalisée en présence :

- d'au moins un peroxyde choisi préférentiellement dans le groupe constitué par le peroxyde de t-butyl, l'hydroperoxyde de t-butyl, le peroxyphthalate de t-butyl et le peroxyphthalate de t-amyle ; et/ou
- d'au moins un perester qui est de préférence le peroxyde de benzoyle ; et/ou
- d'au moins un percarbonate qui est de préférence le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.

De préférence, la concentration en peroxyde et/ou en perester et/ou en percarbonate dans le milieu réactionnel est telle que le rapport molaire initial entre l'amorceur et les monomères ($[amorceur]_0 / [monomères]_0$) se situe entre 0,1 et 2 %, et de préférence entre 0,5 et 1 %, l'amorceur étant le composé de formule tBuO-OtBu ou tBuO-OC(O)tBu et les monomères étant les composés de formule I, II, III₁, III₂, II' et V, l'expression $[amorceur]_0$ exprime la concentration molaire

initiale en amorceur et l'expression $[\text{monomères}]_0$ exprime la concentration initiale totale en monomères.

Selon un autre mode avantageux de réalisation des procédés de l'invention, la
5 réaction est réalisée :

- en présence de peroxyvalate de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 70 et 80 °C, de préférence à une température d'environ 75 °C ; ou

10

- en présence de peroxyde de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 135 et 145 °C, de préférence à une température d'environ 140 °C.

15 Avantageusement, la réaction est réalisée en solution en présence d'au moins un solvant organique. Ce solvant organique est de préférence choisi dans le groupe constitué par le perfluoro-n-hexane, l'acétonitrile ou les mélanges de perfluoro-n-hexane et d'acétonitrile et la teneur en solvant dans le milieu réactionnel est telle que le rapport massique initial entre le solvant et les monomères se situe entre 0,5
20 et 1,5, et préférentiellement entre 0,6 et 1,2.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le réactif de formule III₂ est le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle et le composé de formule V est le fluorure de vinylidène.

25

Un quatrième objet de la présente invention est constitué par la famille des polymères fluorés de préférence des copolymères fluorés et plus préférentiellement par la famille des copolymères nitriles fluorosulfonés susceptibles d'être obtenus par mise en œuvre des procédés objet de la présente
30 invention.

Une sous famille préférentielle des copolymères nitrile fluorosulfonés objet de la présente invention, est constituée par les copolymères contenant :

- 5 - de 1 à 20 % de 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile (F-CN) ;
- de 20 à 33 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle (PFSO₂F) ; et
- 10 - de 65 à 79 % de fluorure de vinylidène (VDF),

les pourcentages étant exprimés en moles.

Plus préférentiels encore parmi ces copolymères nitriles fluorosulfonés, sont ceux
15 contenant de :

- 2 à 14 % de 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile (F-CN) ;
- de 20 à 30 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle (PFSO₂F) ; et
- 20 - de 66 à 78 % de fluorure de vinylidène (VDF),

les pourcentages étant exprimés en moles.

25

Des copolymères nitriles fluorosulfonés typiques de la présente invention présentent des caractéristiques spectroscopiques identiques ou similaires à celles illustrées dans le Tableau 2 ci-après.

30 Un cinquième objet de la présente invention est constitué par un procédé

permettant la préparation d'un élastomère nitrile fluorosulfoné selon la présente invention. Ce procédé consiste à soumettre un ou plusieurs copolymères selon l'invention à une étape de réticulation réalisée de préférence en présence de tétraphényl étain ou d'oxyde d'argent en proportion variant de 0,1 à 10 parties en
5 poids pour 100 parties en poids du copolymère nitrile fluorosulfoné, le mélange étant pressé (pression de 20 bars) à 175 °C pendant 2 heures puis à 200 °C pendant 24 heures et enfin à 220 °C pendant 12 heures.

Le sixième objet est constitué par les élastomères nitriles fluorosulfonés
10 susceptibles d'être obtenus par un procédé selon le cinquième objet de la présente invention.

Parmi les élastomères nitriles fluorosulfonés selon l'invention, ceux possédant de très basses températures de transition vitreuse (T_g) présentent un intérêt
15 particulier. Plus particulièrement ceux qui ont une température de transition vitreuse, mesurée selon la norme ASTM E-1356-98, comprise de préférence entre -43 et -22 °C, plus préférentiellement encore comprise entre -34 et -29 °C, offrent des possibilités intéressantes d'application dans des domaines de haute technologie.

20

Parmi ces élastomères, une sous famille préférentielle est constituée par ceux qui présentent une viscosité inhérente mesurée selon la méthode ASTM D-2857-95 comprise entre 0,9 et 2,0 mL/g et/ou qui présente une thermostabilité ATG jusqu'à
25 297 °C sous air à 10 °C/min, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

Un septième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation d'un ou de plusieurs des élastomères nitriles fluorosulfonés réticulables selon l'invention, pour :

30

- la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de composantes de piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol ;
- 5 - l'obtention de joints d'étanchéité et de joints toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire); et
- 10 - pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).

Un huitième objet de la présente invention est constitué par un procédé de réticulation des groupements sulfonyles d'un polymère sulfoné choisi dans la famille des élastomères nitriles fluorosulfonés selon le sixième objet, dans lequel :

- 15 - on met en contact ledit polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation; et
- 20 - au moins une fraction des liaisons formées lors de la réticulation porte une charge ionique.

Ainsi, l'invention décrit notamment la synthèse de copolymères élastomères fluorés originaux, à base de comonomères nitriles fluorés de synthèse (tel que le
25 F-CN) et contenant un perfluoroalkyl vinyl éther fonctionnel et/ou un perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther fonctionnel et éventuellement d'autres alcènes fluorés. L'originalité de cette invention réside notamment dans les faits suivants:

- 1°) la préparation de monomères trifluorovinylques ω -nitriles, réactifs en copolymérisation avec des alcènes fluorés commerciaux ou des monomères fluorés fonctionnels ;
- 5 2°) la synthèse d'élastomères fluorés à base de perfluoroalkyl vinyl éthers fonctionnels et/ou de perfluoroalkoxy vinyl éthers fonctionnels et éventuellement d'autres alcènes fluorés, est réalisée avec le VDF au lieu du tétrafluoroéthylène (TFE), ce dernier étant largement utilisé pour la fabrication d'élastomères fluorés ;
- 10 3°) la synthèse des élastomères fluorés dont il est question dans cette invention ne nécessite pas l'utilisation de monomères porteurs de groupements siloxanes, ces derniers contribuant généralement à une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) mais présentant l'inconvénient de se dégrader à partir de 200 °C.
- 15 4°) les élastomères fluorés réticulables obtenus par la présente invention sont de composition minoritaire en monomères nitriles fluorés de structure $Z_2C=CWX(CY_2)_nCN$ (avec X, Y, Z, W et n définis comme précédemment) et majoritaire en perfluoroalkyl vinyl éther (PAVE) fonctionnel ou
- 20 perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther (PAAVE) fonctionnel pour les copolymères; et de composition minoritaire en monomères nitriles fluorés et majoritaire en VDF ou en perfluoroalkyl vinyl éther fonctionnel ou perfluoroalkoxyalkyl vinyl éther fonctionnel selon les rapports molaires initiaux de ces deux
- 25 monomères fluorés pour les terpolymères.
- 5°) les élastomères fluorés synthétisés pas ladite invention présentent de très faibles températures de transition vitreuse (T_g), ces élastomères pouvant ainsi trouver des applications dans le domaine de la plasturgie (« Aid Processing »
- 30 ou agents de mise en œuvre), ou d'autres industries de pointe (de

l'aérospatiale, de l'électronique, de l'automobile, pétrolière, du transport de fluides corrosifs, acides ou très froids tels que l'azote, l'oxygène et l'hydrogène liquides). De plus, des joints de haute résistance thermique peuvent être préparés à partir de ces élastomères ;

5

6°) les élastomères nitriles fluorosulfonés sont facilement réticulables en présence de tétralkyle d'étain ou tétraphényl étain. Cette réticulation améliore de façon significative les propriétés de résistance à la chaleur, à l'oxydation, aux solvants, aux hydrocarbures, aux carburants, aux acides et aux milieux

10

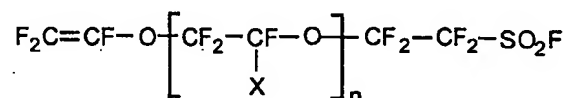
agressifs.

Par ailleurs, il est bien connu que les polymères perfluorés ne peuvent habituellement pas être réticulés par des techniques traditionnellement utilisées pour les polymères non fluorés du fait de l'élimination facile de l'ion fluorure et de l'encombrement stérique des chaînes perfluorées. Cependant, la technique

15

générale décrite dans la demande PCT WO 99/38897 dont le contenu est incorporé par référence permet de créer des réticulations, i.e., des liens, entre les groupements sulfonyles attachés aux chaînes polymères adjacentes, incluant ceux ayant un squelette perfluoré, par exemple, ceux dérivés du monomère suivant et ses copolymères :

20



dans lesquels X est F, Cl ou CF₃ ; et

-25

n est 0 à 10 inclusivement.

Avantageusement, la réticulation peut être réalisée alors que le polymère est sous forme de précurseur polymère non ionique, mais après avoir été moulé ou pressé sous la forme désirée. Il en résulte donc un matériau beaucoup plus résistant

$$\begin{array}{c}
 \text{---SO}_2\text{L} + \text{LSO}_2\text{---} \\
 \text{A}_2\text{Y}^-(\text{M}^+) \\
 \downarrow \\
 \text{---SO}_2\text{---Y}^-(\text{M}^+)\text{---SO}_2\text{---} + 2\text{LA}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{---SO}_2\text{---} + \text{LSO}_2\text{---} \\
 \text{A(M}^+\text{)}\text{---Y---SO}_2\text{(QSO}_2\text{)}_r\text{---Y---(M}^+\text{)A} \\
 \downarrow \\
 \text{---SO}_2\text{---Y}^-\text{SO}_2\text{(QSO}_2\text{)}_r\text{---Y}^-\text{---SO}_2\text{---} \\
 \text{M}^+ \qquad \qquad \text{M}^+ \\
 + 2 \text{ LA}
 \end{array}$$
FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

M comprend un cation inorganique ou organique ;

Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN,
F, SO_2R^3 , C_{1-20} alkyle substitué ou non substitué ;

C_{1-20} aryle substitué ou non substitué ; C_{1-20} alkylène
substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant
comprend un ou plusieurs atomes d'halogène, et dans
lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs
substituants F, SO_2R , aza, oxa, thia ou dioxathia;

R^3 comprend F, C_{1-20} alkyle substitué ou non substitué ;
 C_{1-20} aryle substitué ou non substitué ; C_{1-20} alkylène
substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant
comprend un ou plusieurs atomes d'halogène;

Q comprend un radical divalent C_{1-20} alkyl, C_{1-20}
oxaalkyle, C_{1-20} azaalkyle, C_{1-20} thiaalkyle, C_{1-20} aryle
ou C_{1-20} alkylaryle, chacun pouvant être
optionnellement substitué par un ou plusieurs atomes
d'halogène, et dans lesquels la chaîne comprend un ou
plusieurs substituants oxa, aza ou thia ;

A comprend M, $\text{Si}(\text{R}')_3$, $\text{Ge}(\text{R}')_3$ ou $\text{Sn}(\text{R}')_3$ dans
lesquels R' est C_{1-18} alkyle;

L comprend un groupement labile tel qu'un atome
d'halogène (F, Cl, Br), un hétérocycle électrophile N-
imidazolyl, N-triazolyl, R^2SO_3 dans lequel R^2 est un
radical organique optionnellement halogéné; et

R² comprend le proton ; les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles
5 optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone ; les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de
10 carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre ; les ayles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone incluant optionnellement un ou
15 plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

La réaction de réticulation peut impliquer la totalité des groupements sulfonyles, ou seulement une fraction de ceux-ci. Les réactifs de réticulation peuvent être
20 ajoutés ou utilisés selon différentes techniques bien connues de la personne du métier. Avantageusement, le polymère est moulé sous la forme désirée avant la réticulation, par exemple sous forme de membranes ou de fibres creuses, et le matériau est immergé ou recouvert d'une solution de l'agent de réticulation dans un ou plusieurs solvants favorisant la réaction de couplage.

25

Si seulement une fraction des liens faisant le pont entre les chaînes polymères est requise, les groupements -SO₂L restants peuvent être hydrolysés de façon conventionnelle sous forme de sulfonate par hydrolyse alcaline.

Le polymère réticulé obtenu selon le procédé de la présente invention peut être facilement séparé des produits secondaires de la réaction, qui sont par exemple volatiles, comme le $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Alternativement, le polymère réticulé peut être lavé à l'aide d'un solvant approprié comme l'eau ou un solvant
5 organique dans lequel il est insoluble. En outre, des techniques classiques bien connues de la personne du métier, comme par exemple l'échange d'ions ou l'électrophorèse, peuvent être utilisées pour changer le cation M^+ obtenu dans la réaction de réticulation et/ou venant de l'agent ionogène non réticulant par le cation désiré pour l'application finale.

10

Les avantages liés à la présente invention sont principalement les suivants:

15

- 1°) utilisation d'oléfines nitriles commerciales et/ou préparation de monomères nitriles fluorés originaux par voie synthétique simple;
- 2°) des monomères nitriles fluorés réactifs en copolymérisation sont utilisés;
- 20 3°) le procédé de synthèse est réalisé en mode de fonctionnement en cuvette (type « batch »);
- 4°) le procédé dont il est question dans cette invention s'effectue en solution et
25 utilise des solvants organiques classiques, facilement disponibles dans le commerce;
- 5°) le procédé de ladite invention consiste en une polymérisation radicalaire en
30 présence d'amorceurs classiques, facilement disponibles commercialement;

30

- 6°) le tétrafluoroéthylène (TFE) n'est pas utilisé dans cette invention ce qui s'accompagne d'une réduction sensible des coûts de synthèse des copolymères;
- 5 7°) l'oléfine perfluorée qui entre dans la composition des élastomères fluorés préparés par ladite invention est le fluorure de vinylidène (VDF) ; celle-ci est nettement moins coûteuse et beaucoup moins dangereuse que le TFE et confère aux élastomères obtenus une bonne résistance à l'oxydation, aux agents chimiques, aux solvants polaires et au pétrole et une diminution de la
- 10 température de transition vitreuse (T_g);
- 8°) les élastomères fluorés dont il est question dans ladite invention peuvent être préparés à partir du monomère PFSO_2F dont la copolymérisation avec l'acrylonitrile ou le 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile (F-CN) et la
- 15 terpolymérisation avec l'acrylonitrile ou le F-CN et le VDF n'ont jamais fait l'objet de travaux décrits dans la littérature. De plus, ce monomère sulfoné par le biais de sa fonction fluorure de sulfonyle ($-\text{SO}_2\text{F}$), permet de créer des sites de réticulation dans ces élastomères;
- 20 9°) les élastomères fluorés obtenus par ce procédé présentent de très faibles températures de transition vitreuse (T_g), variant de -43 à -22 °C.
- 10°) ces copolymères nitriles fluorosulfonés peuvent être facilement réticulés au moyen de tétraphényl étain ou d'oxyde d'argent, conduisant ainsi à des
- 25 matériaux stables, inertes et insolubles dans tous solvants, hydrocarbures ou acides forts.

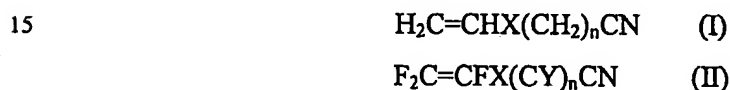
La présente invention concerne plus particulièrement la synthèse de monomères trifluorovinyls ω -nitriles réactifs et l'obtention d'élastomères nitriles

30 fluorosulfonés à base de VDF et de PAVE puis l'étude de leur réticulation, ainsi

que leur domaine d'application. La réticulation de ces polymères nitriles fluorosulfonés est réalisée en présence de tétraphényl étain ou oxyde d'argent conduisant à des cycles triazine stables. À notre connaissance, aucune étude n'a décrit la copolymérisation du PFSO_2F avec des monomères à extrémité nitrile ou la terpolymérisation du PFSO_2F avec des monomères nitriles et d'autres oléfines fluorées.

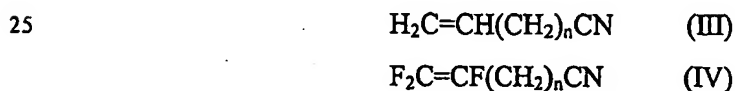
Synthèse de monomères trifluorovinyls ω -nitriles

- 10 Le premier aspect de cette invention consiste en la mise à disposition de nouveaux monomères trifluorovinyls, réactifs en copolymérisation avec des oléfines fluorées et présentant une extrémité nitrile. Les composés dont il est question peuvent être à titre d'exemple représentés par les formules I et II suivantes:



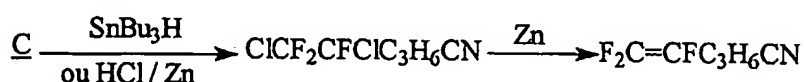
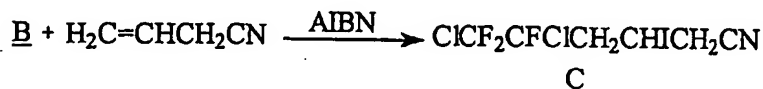
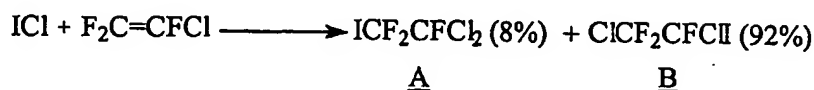
dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome ;
Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor ;
20 n est un nombre entier naturel compris entre 0 et 10 inclus.

Plus particulièrement, la présente invention décrit des composés répondant aux formules III et IV :



dans laquelle n est tel que défini ci-dessus.

Par exemple, la synthèse du 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile ($F_2C=CFC_3H_6CN$) est réalisée selon le schéma réactionnel suivant :



5

Préparation des élastomères nitriles fluorosulfonés

Le champ de la présente invention s'étend à tous les types de procédés
généralement utilisés et notamment à la polymérisation en émulsion, en micro-
émulsion, en masse, en suspension et en solution. La polymérisation en solution
est cependant utilisée de manière préférentielle.

Les divers alcènes fluorés employés présentent au plus quatre atomes de carbone
et ont la structure $R_1R_2C=CR_3R_4$ où les substituants R_i sont tels qu'au moins un
des R_i soit fluoré ou perfluoré. Ceci englobe donc: le fluorure de vinyle (VF), le
fluorure de vinylidène (VDF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène
(CTFE), le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-
trifluoropropène, le 1,2-difluoro-1,2-dichloroéthylène, le 1,1-difluoro-2-
chloroéthylène et de façon générale tous les composés vinyliques fluorés ou
perfluorés. Par ailleurs, des éthers perfluorovinyliques jouent aussi le rôle de
comonomères. Parmi eux, on peut citer les perfluoroalkyl vinyl éthers (PAVE)
dont le groupement alkyle possède de un à trois atomes de carbone : par exemple,
le perfluorométhyl vinyl éther (PMVE), le perfluoroéthyl vinyl éther (PEVE) et le
perfluoropropyl vinyl éther (PPVE). Ces monomères peuvent aussi être des

25

perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers (PAAVE), décrits dans le brevet américain 3.291.843 et dans les revues Prog. Polym. Sci., A.L. Logothetis, vol. 14 (1989) 251, B. Améduri et coll., vol. 26 (2001) 105, tels que le perfluoro(2-n-propoxy)propyl-vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)propyl-vinyl éther; le perfluoro(3-méthoxy)propyl-vinyl éther, le perfluoro(2-méthoxy)éthyl-vinyl éther; le perfluoro(3,6,9-trioxa-5,8-diméthyl)dodéca-1-ène, le perfluoro(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène. De plus, des monomères perfluoroalkoxyalkyl vinyl éthers à extrémités carboxyliques ou à extrémité fluorure de sulfonyle, tel que le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle, peuvent aussi être utilisés pour la synthèse d'élastomères fluorés décrite dans cette invention. Des mélanges de PAVE et PAAVE peuvent être présents dans les copolymères.

Plus particulièrement, le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle (PFSO_2F) est utilisé comme comonomère.

15

Les monomères nitriles employés dans cette invention sont des oléfines dans lesquelles au moins un des atomes d'hydrogène a été remplacé par un groupe nitrile et de façon optionnelle, un ou plusieurs atomes d'hydrogène restant ont été remplacés par un atome d'un autre halogène, essentiellement le fluor. Certains de ces monomères sont commerciaux tels que l'acrylonitrile, le cyanure d'allyle, l'alphafluoroacrylonitrile, le 1,1-dicyanoéthylène ou de synthèse tels que le perfluoro(4-cyanobutyl-vinyl éther) ou le perfluoro(8-cyano-5-méthyl-3,6-dioxa-1-octène), le 1,1,2-trifluoro-4-cyanobutène ou tout autre monomère carbonitrile perfluoré. Nous avons aussi synthétisé le 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile.

25

Les solvants employés pour effectuer la polymérisation en solution sont les suivants :

--) les esters de formule R-COO-R' où R et R' sont des substituants hydrogènes ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de carbone, mais également des

30

groupements hydroxy OH ou des groupements esters OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, et plus particulièrement où R = H ou CH₃ et R' = CH₃, C₂H₅, iC₃H₇ et t-C₄H₉;

5 --) les solvants fluorés du type: ClCF₂CFCI₂, C₆F₁₄, n-C₄F₁₀, perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75); et

--) l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiobutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile;

10

Les solvants préférentiellement employés sont l'acétate de méthyle et l'acétonitrile en quantités variables.

La gamme de température de réaction peut être déterminée par la température de 15 décomposition de l'amorceur; elle varie de 20 à 200 °C. Selon un mode avantageux de réalisation des procédés de l'invention, la réaction est effectuée :

- en présence de peroxyvalate de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 70 et 80 °C, de préférence à une 20 température d'environ 75 °C ; ou

- en présence de peroxyde de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 135 et 145 °C, de préférence à une température d'environ 140 °C.

25

Dans le procédé selon l'invention, on peut amorcer la polymérisation à l'intervention des amorceurs usuels de la polymérisation radicalaire. Des exemples représentatifs de tels amorceurs sont les dérivés azoïques (tels que l'azobisisobutyronitrile, l'AIBN), les peroxydicarbonates de dialkyle, le peroxyde 30 d'acétylcyclohexanesulfonyl, le peroxyde d'aryle ou d'alkyle tels que le peroxyde

de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de t-butyle, les perbenzoates de t-alkyle et les peroxy-pivalates de t-alkyle. On donne néanmoins la préférence aux peroxydes de dialkyle (préférentiellement le peroxyde de t-butyle), aux peroxydicarbonates de dialkyle, tels que les peroxydicarbonates de diéthyle et de di-isopropyle et aux peroxy-pivalates de t-alkyle tels que les peroxy-pivalates de t-butyle et de t-amyle et, plus particulièrement encore, aux peroxy-pivalates de t-alkyle.

Pour le procédé de polymérisation en émulsion, nous avons utilisé une large gamme de cosolvants, employés en diverses proportions dans le mélange avec l'eau. De même, divers tensioactifs ont été utilisés.

Un des procédés de polymérisation utilisé peut être aussi par micro-émulsion comme décrit dans le brevet européen EP. 250.767 ou par dispersion, comme indiqué dans le brevet américain 4.789.717 ou les brevets européens 196.904 ; 280.312 et 360.292.

Les pressions de réaction varient entre 2 et 120 bars selon les conditions expérimentales.

Des agents de transfert de chaîne peuvent être généralement utilisés pour réguler et principalement diminuer les masses molaires des copolymères. Parmi ceux-là, on peut citer des télogènes contenant de 1 à 10 atomes de carbone et possédant des atomes de brome ou d'iode terminaux tels que, par exemple, les composés de type $R_F X$ (où R_F est un groupement perfluoré de formule $C_n F_{2n+1}$, $n = 1$ à 10, X désignant un atome de brome ou d'iode) ou $XR_F'X$ (avec $R_F' = (CF_2)_n$ où $n = 1$ à 6) ou des alcools, des éthers, des esters. Une liste des divers agents de transfert utilisés en télomérisation de monomères fluorés est indiquée dans la revue « Telomerization reactions of Fluoroalkanes », B. Améduri et B. Boutevin dans l'ouvrage « Topics in Current Chemistry » (Ed. R.D. Chambers), vol. 192 (1997) p. 165, Springer Verlag 1997.

Toute la gamme de pourcentages relatifs des divers copolymères synthétisables à partir des monomères fluorés employés, conduisant à la formation des copolymères fluorés a été étudiée (Tableau 1).

5

Les produits ont été analysés en RMN du ^1H et du ^{19}F dans l'acétone ou le DMF deutériés. Cette méthode d'analyse a permis de connaître sans ambiguïté les pourcentages des comonomères introduits dans les produits. Par exemple, nous avons parfaitement établi, à partir des micro-structures caractérisées dans la
10 littérature, les relations entre les signaux caractéristiques des copolymères VDF / PFSO₂F / F-CN (Tableau 2) en RMN du ^{19}F et la structure des produits ([Polymer 28 (1987) 224, J. Fluorine Chem. 78 (1996) 145], [demande PCT référencée WO 01/49757], [demande PCT référencée WO 01/49760] et [CA 2,312,194]). Cette analyse met en évidence des diades F-CN / PFSO₂F, VDF / PFSO₂F et F-CN /
15 VDF ainsi que les enchaînements tête-queue et tête-tête des blocs d'unités VDF (respectivement à -91 et -113, -116 ppm).

Les pourcentages molaires des différents monomères contenus dans les copolymères VDF / PFSO₂F / F-CN ont été déterminés à partir des équations 1, 2
20 et 3 indiquées ci-après (Tableau 2).

$$\text{Équation 1} \quad \% \text{ molaire de VDF} = \frac{A/2}{A/2 + B + C}$$

$$\text{Équation 2} \quad \% \text{ molaire de PFSO}_2\text{F} = \frac{B}{A/2 + B + C}$$

25

$$\text{Équation 3} \quad \% \text{ molaire de F-CN} = \frac{C}{A/2 + B + C}$$

dans lesquelles :

$$A = L_{83} + L_{91} + L_{92} + L_{93} + L_{95} + L_{108} + L_{110} + L_{113} + L_{116} + L_{127}$$

$$B = L_{144}$$

$$C = L_{161 \text{ à } -165} + L_{178 \text{ à } -182}$$

5

où L_i est la valeur de l'intégration du signal situé à $-i$ ppm sur le spectre RMN du ^{19}F .

- 10 Par analyse calorimétrique différentielle (DSC), nous remarquons que les copolymères sont amorphes, présentent une unique température de transition vitreuse (T_g) et une absence de température de fusion (Tableau 1). Ces valeurs basses de T_g témoignent d'un caractère élastomère accru, particulièrement original pour des polymères nitriles fluorés.
- 15 Parallèlement, la stabilité thermique (ATG), évaluée sous air, de ces copolymères nitriles fluorosulfonés est très satisfaisante.

Tableau 1

Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires du VDF avec le PFSO_2F et le F-CN

Essai	Masse VDF	Masse PFSO_2F	Masse F-CN	Solvant (acéto- nitrile)	C_0	VDF initial	PFSO_2F initial	F-CN Initial	VDF copo.	PFSO_2F copo.	F-CN copo.	Taux de conversion		Rdt. massique	T_g	T_{deg} 5 % air
												PFSO_2F	gaz			
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(% mol.)	(% mol.)	(% mol.)	(% mol.)	(% mol.)	(% mol.)	(%)	(%)	(%)	(°C)	(°C)
5	14,0	28,4	4,6	30,0	0,5 t-Bu	70,3	20,0	9,7	72,0	25,0	3,0	80	80	75	-31	285
6	20,5	29,5	5,9	32,3	0,5 P.P.	75,2	15,5	9,3	78,3	18,9	2,8	71	38	37	-29	297
7	20,3	30,8	7,1	30,5	0,6 t-Bu	73,1	15,9	11,0	75,8	18,3	5,9	83	75	74	-34	277

P.P. = peroxyipivalate de t-butyle

t-Bu = peroxyde de t-butyle

Température de 74 °C avec l'amorceur peroxyipivalate de t-butyle et 135 °C avec l'amorceur peroxyde de t-butyle

Durée de 15 heures

 $C_0 = [\text{amorceur}]_0 / ([\text{VDF}]_0 + [\text{PFSO}_2\text{F}]_0 + [\text{F-CN}]_0)$

Tableau 2

Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / PFSO_2F / F-CN

Structure	Déplacement chimique (ppm)
$-\text{SO}_2\text{F}$	+45
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-77 à -80
$\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-83
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-91
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-92
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-93
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-95
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$	-108
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-110
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-112
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-113
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-116
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_3\text{H}_6\text{CN})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-119
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_3\text{H}_6\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	-120
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-122
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-125
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-127
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$	-144
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_3\text{H}_6\text{CN})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-161 à -165
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_3\text{H}_6\text{CN})-\text{CF}_2-$	-178 à -182

5 Réticulation des élastomères nitriles fluorosulfonés

Les élastomères de cette invention peuvent être réticulés en utilisant le tétraphényle étain ou l'oxyde d'argent qui, par action sur les groupements nitriles, conduisent à des cycles triazine. De tels systèmes sont bien connus, tels

que ceux décrits dans les revues Prog. Polym. Sci. 14 (1989) 251 et 26 (2001) 105 ainsi que dans le chapitre «Perfluoroelastomers and their Functionalization» de l'ouvrage «Macromolecular Design of Polymeric Materials» (1997). La vulcanisation de ces élastomères peut être aussi réalisée
5 par des méthodes ioniques ou par radiations ou par bombardement électronique comme décrit dans l'article de Lyons, chapitre 18, pp. 335-347 de l'ouvrage - «Modern Fluoropolymers» (1997) (Ed. J. Scheirs).

Les copolymères de telles compositions peuvent trouver des applications dans la
10 préparation de joints toriques, de corps de pompe, de diaphragmes possédant une très bonne résistance aux carburants, essence, t-butyl méthyl éther, aux alcools, huiles de moteur et acides forts (par exemple HCl, HNO₃ et H₂SO₄), combinées à de bonnes propriétés élastomères, en particulier une très bonne résistance aux basses températures. Ces copolymères présentent aussi l'avantage d'être
15 réticulables en présence d'agents traditionnellement utilisés.

EXEMPLES

20 Les exemples suivants qui sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, ne sauraient en aucun cas être interprétés comme constituant une limitation de la portée de ladite invention.

Exemple 1 : Synthèse du 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

25

Un tube de Carius (diamètre intérieur : 78 mm, épaisseur : 2,5 mm et longueur : 310 mm) contenant un barreau magnétique, 175,5 g (1,08 moles) de monochlorure d'iode (ICl), 1,1 g (0,006 mole) de benzophénone et 150 g de chlorure de méthyle est refroidi dans un mélange azote liquide / acétone
30 (-80 °C). Après y avoir fait 3 cycles vide / azote, 131 g (1,12 moles) de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) y sont introduits. Le tube est scellé puis

progressivement réchauffé à température ambiante, puis la solution est agitée sous ultraviolets (UV, lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125 W) pendant 6 heures. Après traitement en présence de thiosulfate de sodium puis séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du chlorure de méthylène, la distillation conduit à 204,9 g de liquide rose ($T_{\text{éb}} = 99-101\text{ }^{\circ}\text{C}$) avec un rendement de 68 %. Le produit obtenu est un mélange de deux isomères : 1-iodo-1,2-dichlorotrifluoroéthane (92 %) et 1,1-dichloro-2-iodotrifluoroéthane (8 %).

RMN ^{19}F du premier isomère (CDCl_3) δ : système ABX $\delta(\text{F}_{2a}) = -62,31$;
10 $\delta(\text{F}_{2b}) = -65,25$; $\delta(\text{F}_1) = -72,87$; $J(\text{F}_{2a}-\text{F}_{2b}) = 163,9\text{ Hz}$; $J(\text{F}_{2a}-\text{F}_1) = 14,4\text{ Hz}$;
 $J(\text{F}_{2b}-\text{F}_1) = 15,6\text{ Hz}$.

RMN ^{19}F du second isomère (CDCl_3) δ : système A_2X : $\delta(\text{F}_1) = -55,60$;
 $\delta(\text{F}_2) = -67,65$; $J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 14,4\text{ Hz}$.

15

**Exemple 2 : Addition du 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane
sur le cyanure d'allyle**

Dans un ballon à trois tubulures équipé d'un réfrigérant et d'un système à balayage d'azote sont introduits 279,0 g (1,00 mole) de $\text{ClCF}_2\text{CFCII}$ et 70,5 g (1,05 mole) de cyanure d'allyle. Le mélange réactionnel est progressivement chauffé jusqu'à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sont ajoutés 2,48 g (15 mmoles) d'AIBN préalablement recristallisé dans le méthanol. Le mélange réactionnel est laissé agité pendant 2 heures et un prélèvement réalisé, suivi d'un autre ajout d'AIBN (2,50 g ;
25 15,2 mmol). La réaction est ainsi laissée à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et son suivi est contrôlé par chromatographie en phase gazeuse (CPV). Après 6 heures de réaction, le chromatogramme CPV du brut réactionnel montre la conversion quasi totale du 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane. Le rendement global est d'environ 90 %. Après distillation de l'excès de cyanure d'allyle qui n'a pas réagi, on récupère
30 310 g d'un résidu sombre analysé en IRTF (IR Nicolet 510 P) et en RMN (Bruker 200 MHz).

IRTF (KBr, cm^{-1}) : 2 936,0 ($\nu_{\text{C-C}}$) ; 2 270,8 (ν_{CN}) ; 1 450 (ν_{CH_2}) ;
1 248 - 1 293 (ν_{CH_2}) ; 1 079,9 et 1 265 ($\nu_{\text{C-F}}$) ; 705,2 ($\nu_{\text{C-Cl}}$) ; 502,3 ($\nu_{\text{C-I}}$).

5 **Caractérisation RMN du 3-iodo-5,6-dichloro-5,6,6-trifluoro-hexanenitrile**

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,5 - 3,4 (m, CFCICH_2 et CH_2CN , 4H) ;
4,45 (m, CHI, 1H).

- 10 RMN ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (système AB, ClCF_2 -, 2F) ; -118,5 et -122,5 (partie X d'un système ABX, les deux pics étant attribués aux deux diastéréoisomères, CFCl -, 1F).

Exemple 3 : Synthèse du 5,6-dichloro-5,6,6-trifluoro-hexanenitrile

15

Dans un bicol équipé d'un réfrigérant préalablement saturée d'argon et contenant une solution agitée composée de 108,1 g (0,312 mole) du dérivé fluoro-iodé nitrile décrit ci-dessus et de 100 g de THF anhydre, ont été additionnés goutte à goutte et sous argon, à 0-5 °C, 100,0 g (0,344 mole) d'hydruure de tributyl étain.

- 20 Après addition, le mélange réactionnel agité est progressivement chauffé à température ambiante (1 heure) puis chauffé à 40 °C pendant 2 heures. Après refroidissement, le brut est distillé. Le THF est d'abord éliminé puis on obtient une fraction liquide jaune (60,4 g) correspondant à l'hexanenitrile fluoré ne contenant plus d'iode. Le rendement est de 88 %. $T_{\text{éb}} = 104\text{-}109\text{ °C} / 22\text{ mm}$
25 Hg.

Caractérisation du 5,6-dichloro-5,6,6-trifluoro-hexanenitrile
($\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)

- 30 IRTF (KBr, cm^{-1}) : 2 951,5 (ν_{CC}) ; 2 271,0 (ν_{CN}) ; 1 250 - 1 295 (ν_{CH_2}) ;

1 050 - 1 215 (ν_{CF}) ; 703,5 (ν_{CCl}).

RMN du 1H ($CDCl_3$) δ : 2,05 (q, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz, $\underline{CH_2}CH_2CN$, 2H) ;
2,2 - 2,5 (m, $CFCICH_2CH_2$, 4H).

5

RMN du ^{19}F ($CDCl_3$) δ : -68,5 (système AB, $ClCF_2$, 2F) ; -120,5 (m, $CFCl$, 1F).

Exemple 4 : Synthèse du 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile (F-CN)
($CF_2=CF-CH_2CH_2CH_2CN$)

10

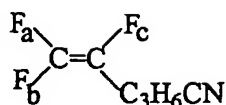
Dans un bicol équipé d'un réfrigérant et contenant une solution agitée composée de 21,34 g (0,326 mole) de zinc, 6,62 g (0,048 mole) de $ZnCl_2$ et 130 g de DMF, a été additionnée goutte à goutte, à 40 °C, une solution constituée de 65,3 g (0,44 mole) de 5,6-dichloro-5,6,6-trifluoro-hexanenitrile dans 40 g de DMF.

15 Après addition, le brut réactionnel agité est chauffé jusqu'à 90 °C et maintenu à cette température pendant 4 heures. Après refroidissement, le brut est traité par une solution acide (HCl 10 %) puis neutralisé par $NaHCO_3$ et lavé à l'eau. L'extraction au $ClCF_2CFCl_2$ (F-113) suivie d'un séchage sur $MgSO_4$ a conduit, après distillation du F-113 à 18,6 g de $F_2C=CFC_3H_6CN$ ce qui correspond à un
20 rendement de 42 %. Un liquide violet est obtenu. $T_{éb} = 76-78$ °C / 21 mm Hg.

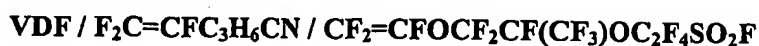
IRTF (KBr, cm^{-1}) : 2 945,7 (ν_{CC}) ; 2 270,5 (ν_{CN}) ; 1 799,81 ($\nu_{=CF}$) ;
1 448,7 (ν_{CH_2}) ; 1 294 - 1 246 (ν_{CH_2}) ; 1 028 - 1 188 (ν_{CF}).

25 RMN 1H ($CDCl_3$) δ : 2,45(t, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, CH_2CN , 2H) ;
2,35 (dddt, $^3J_{HFc} = 22,5$ Hz, $^4J_{HF_a} = 2,4$ Hz, $^4J_{HF_b} = 4,0$ Hz,
 $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, $CH_2CF=$, 2H) ; 1,85(q, $^3J_{HH} = 6,9$ Hz, $\underline{CH_2}CH_2CN$).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$) δ : -103,5 (dd, $^2J_{FaFb} = 82,8$ Hz, $^3J_{FaFc} = 33,3$ Hz ; F_a) ;
30 -124,0 (ddq, $^2J_{FbFa} = 82,8$ Hz, $^3J_{FbFc} = 114,3$ Hz, $^4J_{FbH} = 3,7$ Hz ; F_b) ;
-175,5 (ddt, $^3J_{FcFb} = 114,2$ Hz, $^3J_{FcFa} = 33,1$ Hz, $^3J_{FcH} = 21,0$ Hz ; F_c).



**Exemple 5 : Synthèse d'élastomères nitriles fluorosulfonés par
copolymérisation radicalaire**



Dans le cas de l'exemple 5 (voir Tableau 1), nous avons utilisé un réacteur en Hastelloy de 160 ml équipé de deux vannes, d'un disque de rupture et d'un manomètre dans lequel sont introduits 4,6 g (0,030 mole) de $\text{CF}_2=\text{CFC}_3\text{H}_6\text{CN}$, 28,4 g (0,062 mole) de PFSO_2F , soit le $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$, 0,22 g ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de peroxyde de tertibutyle et 30,0 g d'acétonitrile. Le réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi dans un mélange acétone/azote liquide. Une fois que la température atteint -80°C , on introduit 14,0 g (0,218 mole) de fluorure de vinylidène. On laisse le réacteur revenir à température ambiante, puis il est chauffé à 135°C pendant 15 heures. Après refroidissement dans de la glace, le réacteur est dégazé et 2,8 g de VDF n'ayant pas réagi ont été relargués (le taux de conversion du VDF est de 80 %). La caractérisation par RMN du ^{19}F du brut réactionnel montre que 80 % du monomère sulfoné a réagi (la présence du signal caractéristique centré à $-138,5$ ppm fait état de la présence du monomère n'ayant pas totalement réagi). L'acétonitrile est partiellement évaporée puis, le copolymère est précipité par addition goutte à goutte dans 200 ml de pentane froid fortement agité. Le copolymère colle aux parois de l'erlenmeyer et après décantation, séparation et séchage sous vide à 80°C jusqu'à un poids constant, on obtient 38 g de produit très visqueux brun ambré. Le rendement massique est de 75 %. Le spectre RMN du ^{19}F permet de connaître sans ambiguïté les pourcentages molaires des trois comonomères à partir des signaux caractéristiques des différents groupements fluorés contenus dans les motifs constitutifs de VDF (72 % en

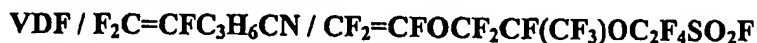
moles); de PFSO₂F (25 % en moles) et du monomère nitrile F-CN (3,0 % en moles) (voir Tableau 2). Les déplacements chimiques en RMN du ¹⁹F des groupements fluorés des copolymères (voir Tableau 2) ont été déterminés sans ambiguïté à partir de tous les polymères obtenus dont les détails expérimentaux et les résultats sont donnés dans le Tableau 1. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC); au moyen d'un appareil Perkin Elmer Pyris 1 étalonné à l'indium et à l'octadécane, à partir d'un échantillon d'environ 15 mg, a été réalisée par trois cycles de chauffe de -100 °C à +165 °C (à 40 puis 20 °C.min⁻¹) / refroidissement de +165 °C à -100 °C (à 320 °C.min⁻¹). Les résultats sur les copolymères ont conduit à la mise en évidence d'une seule température de transition vitreuse (T_g) correspondant au point d'inflexion du saut enthalpique. Les deuxième et troisième cycles ont donné des valeurs de T_g reproductibles. Ainsi, l'analyse DSC a montré l'absence de pic attribué à une fusion mais la présence d'un saut enthalpique attribué à une unique température de transition vitreuse. La T_g est de -31 °C.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées à l'aide d'un appareillage TGA 51-133, Texas Instruments, sous air, avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹, ont montré que ce copolymère perdait environ 5 % de sa masse à 285 °C. L'analyse RMN du ¹⁹F caractérisant des différents glissements chimiques des divers groupements fluorés sont rapportées dans le Tableau 2.

IRTF (KBr, cm⁻¹) : 2 948,7 (ν_{CC}) ; 2 266,8 (ν_{CN}) ; 1 464,6 (ν_{SO₂F}) ;
1 445,3 (ν_{CH₂}) ; 1 113 - 1 210 (ν_{CF}).

25

**Exemple 6 : Synthèse d'élastomères nitriles fluorosulfonés par
copolymérisation radicalaire**



La synthèse est réalisée selon le processus expérimental décrit de façon détaillée dans l'exemple 5 précédant, à l'exception des masses de monomères VDF,

PFSO₂F et F-CN qui sont plus élevées, et à l'exception de l'amorceur qui est de nature différente (ainsi que la température d'utilisation dudit amorceur) comme cela est indiqué dans la colonne C₀ du tableau comparatif 1.

5 Le spectre infrarouge est analogue à celui de l'exemple 5.

Exemple 7 : Synthèse d'élastomères nitriles fluorosulfonés par copolymérisation radicalaire

VDF / F₂C=CFC₃H₆CN / CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄SO₂F

10

La synthèse est réalisée selon le processus expérimental décrit de façon détaillée dans l'exemple 5 précédant, à l'exception des masses de monomères VDF, PFSO₂F et F-CN qui sont plus élevées comme cela est indiqué dans le tableau comparatif 1. Par ailleurs les masses de monomères PFSO₂F et F-CN sont plus
15 élevées que celles utilisées dans l'exemple 6.

Le spectre infrarouge est analogue à celui de l'exemple 5.

Exemple 8 : Réticulation des copolymères nitriles fluorosulfonés

20

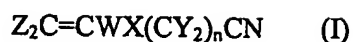
10,05 g du copolymère décrit dans l'exemple 5 sont dissous dans 30,5 g d'acétone. On y ajoute 3,2 g de noir de carbone, 0,53 g (1,3 mmole) de tétraphényl étain (Aldrich). Une fois la solution homogène, l'acétone est évaporée puis le résidu visqueux est étalé dans un moule, situé entre deux
25 feuilles de PTFE, pressé (pression de 20 bars) à 175 °C pendant 2 heures puis à 200 °C pendant 24 heures et enfin à 220 °C pendant 12 heures. Le film obtenu est très mince (15 à 20 µm), homogène et insoluble dans tous les solvants organiques et les hydrocarbures, ainsi que dans HCl et H₂SO₄ concentrés.

30 IRTF (KBr, cm⁻¹) : 2 962,8 (ν_{CH}) ; 1 580 et 1 502 (ν_{C=N}, triazine) ;
1 464,2 (ν_{SO₂F}) ; 1 110 - 1 207 (ν_{CF}).

REVENDEICATIONS

1. Composé répondant à la formule I :

5



dans laquelle : X représente un atome d'oxygène ou aucun atome ;

Y représente un atome d'hydrogène ou de fluor ;

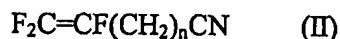
10

Z représente un atome d'hydrogène ou de fluor ;

W représente un atome d'hydrogène ou de fluor ou un groupement CF_3 ; et

n est un nombre entier naturel entre 0 et 10 inclus.

- 15 2. Composé, selon la revendication 1, répondant à la formule II :

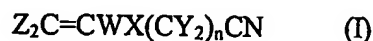


dans laquelle : n est un nombre entier naturel entre 0 et 10 inclus.

20

3. Procédé de préparation d'un copolymère fluoré par copolymérisation radicalaire, ledit procédé comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule I :

25



telle que définie dans la revendication 1,

avec un composé répondant à la formule III₁ :

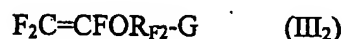
30



dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10) ; ou

5

avec un composé répondant à la formule III₂ :

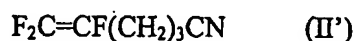


10 dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule $(CF_2CFX')_y[O(CF_2)_l]_m$ où X' représente un atome de fluor ou un groupement CF_3 ;
y, l et m sont des nombres entiers naturels respectivement entre 1 et 5, 1 et 4, et 0 et 6
15 inclus; et

dans laquelle G représente : un groupement fonctionnel SO_2F , CO_2H , CO_2R (avec R désignant le groupement C_pH_{2p+1} , dans lequel p représente un nombre
20 entier naturel variant de 0 à 5) ou désignant un groupement fonctionnel $P(O)(OR')$ dans lequel R' désigne indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyl en C_1-C_5 .

25

4. Procédé de préparation d'un copolymère fluoré selon la revendication 3, par réaction d'un composé répondant à la formule II' :

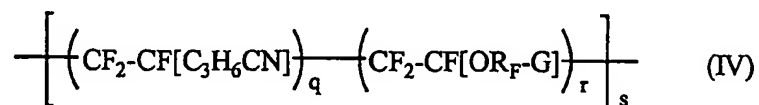


30

avec un composé de formule III₁ ou avec un composé de formule III₂, les

formules III₁ et III₂ étant telles que définies dans la revendication 3:

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la formule IV :

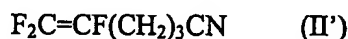


5 dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis dans la revendication 3, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1} et le groupe G étant, lorsqu'il est présent avec R_{F2}, défini comme dans la revendication 3; et

10 dans laquelle : q, r et s représentent indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport q/r varie de 1 à 30 et tel que s varie de 20 à 300, préférentiellement le rapport q/r varie de 1 à 25 et s varie de 25 à 250, plus préférentiellement encore le rapport q/r varie de 3 à 20 et s varie de 30 à 220.

15

5. Procédé de copolymérisation, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule II' :



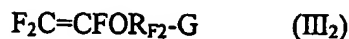
20

avec un composé répondant à la formule III₁ :



25 dans laquelle R_{F1} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule C_nF_{2n+1} (n désignant un nombre entier naturel variant de 1 à 10); ou

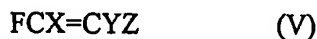
avec un composé répondant à la formule III₂:



5 dans laquelle R_{F2} désigne : un groupement linéaire ou ramifié de formule
 (CF₂CFX')_y[O(CF₂)_l]_m où X' représente un
 atome de fluor ou un groupement CF₃;
 y, l et m sont des nombres entiers naturels
 respectivement entre 1 et 5, 1 et 4, et 0 et 6
 10 inclus; et

dans laquelle G représente : un groupement fonctionnel SO₂F, CO₂H, CO₂R
 (avec R désignant le groupement C_pH_{2p+1}, dans
 lequel p représente un nombre entier naturel
 variant de 0 à 5) ou désignant un groupement
 15 fonctionnel P(O)(OR') dans lequel R' désigne
 indépendamment un atome d'hydrogène ou un
 groupement alkyl en C₁-C₅, et

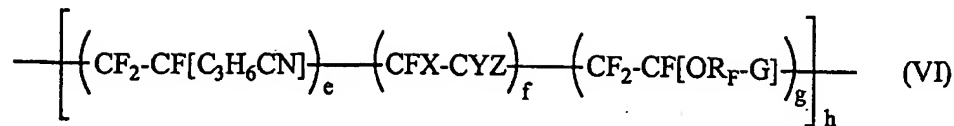
20 avec un composé de formule V:



25 dans laquelle: X Y et Z représentent indépendamment des atomes
 d'hydrogène, de fluor, de chlore ou des groupements de
 formule C_nF_{2n+1} (n valant 1, 2 ou 3) mais en aucun cas X =
 Y = Z = F,

de façon à obtenir un copolymère statistique répondant à la formule VI :

30



dans laquelle : R_F représente les groupes R_{F1} ou R_{F2} définis dans la revendication 3, le groupe G étant absent lorsque R_F représente R_{F1} ; et

5

dans laquelle : e, f, g et h représentant indépendamment des nombres entiers naturels tels que le rapport f/e varie de 5 à 50, tels que le rapport f/g varie de 1 à 20 et tels que h varie de 10 à 250, préférentiellement le rapport f/e varie de 5 à 30, le rapport f/g varie de 2 à 10 et h varie de 15 à 200, plus préférentiellement encore le rapport f/e varie de 10 à 25, le rapport f/g varie de 2 à 5 et h varie de 20 à 150.

10

6. Procédé de copolymérisation selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en cuvette (type « batch »).

15

7. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.

20

8. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la réaction est amorcée en présence d'au moins un amorceur radicalaire organique choisi de préférence dans le groupe constitué par les peroxydes, les peresters, les percarbonates, les peroxyphalates d'alkyle et les composés diazoïques.

25

9. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence :

- d'au moins un peroxyde choisi préférentiellement dans le groupe constitué par le peroxyde de t-butyl, l'hydroperoxyde de t-butyl, le peroxydipivalate de t-butyl et le peroxydipivalate de t-amyle; et/ou
- 5 - d'au moins un perester qui est de préférence le peroxyde de benzoyle ; et/ou
- d'au moins un percarbonate qui est de préférence le t-butyl cyclohexyl peroxydicarbonate.

10 10. Procédé de copolymérisation selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la concentration en peroxyde et/ou en perester et/ou en percarbonate dans le milieu réactionnel est telle que le rapport molaire initial entre

15 l'amorceur et les monomères ($[amorceur]_0 / [monomères]_0$) se situe entre 0,1 et 2 %, et de préférence entre 0,5 et 1 %, l'amorceur étant le composé de formule $tBuO-OtBu$ ou $tBuO-OC(O)tBu$ et les monomères étant les composés de formule I, II, III₁, III₂, IV et V, l'expression $[amorceur]_0$ exprime la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression

20 $[monomères]_0$ exprime la concentration initiale totale en monomères.

11. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que la réaction est réalisée :

- 25 - en présence de peroxydipivalate de t-butyle et à une température réactionnelle comprise entre 70 et 80 °C, de préférence à une température d'environ 75 °C; ou
- en présence de peroxyde de t-butyle et à une température réactionnelle
- 30 comprise entre 135 et 145 °C, de préférence à une température d'environ 140 °C.

12. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en solution en présence d'au moins un solvant organique.

5

13. Procédé de copolymérisation selon la revendication 12, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par le perfluoro-n-hexane, l'acétonitrile ou les mélanges de perfluoro-n-hexane et d'acétonitrile.

10

14. Procédé de copolymérisation selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la teneur en solvant dans le milieu réactionnel est tel que le rapport massique initial entre le solvant et les monomères se situe entre 0,5 et 1,5, et préférentiellement entre 0,6 et 1,2.

15

15. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 14, caractérisé en ce que le réactif de formule III₂ est le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle et en ce que le composé de formule V est le fluorure de vinylidène.

20

16. Polymère fluoré de préférence copolymère fluoré susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 3 à 15.

17. Copolymère nitrile fluorosulfoné susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 3 à 16.

25

18. Copolymère nitrile fluorosulfoné selon la revendication 17, contenant :

- de 1 à 20 % de 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile (F-CN);

30

- de 20 à 33 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle (PFSO₂F); et
- de 65 à 79 % de fluorure de vinylidène (VDF),

5

les pourcentages étant exprimés en moles.

19. Copolymère nitrile fluorosulfoné selon la revendication 18, contenant de :

- 10 - 2 à 14 % de 5,6,6-trifluoro-5-hexènenitrile (F-CN);
- de 20 à 30 % de perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène)fluorure de sulfonyle (PFSO₂F); et
- 15 - de 66 à 78 % de fluorure de vinylidène (VDF),

les pourcentages étant exprimés en moles.

20. Copolymère nitrile fluorosulfoné selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce qu'il possède les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

- SO₂F ;
- OCE₂CF(CF₃)OCE₂CF₂SO₂F ;
- 25 tBuO-CE₂CH₂- ;
- CH₂CE₂-CH₂CE₂-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CE₂-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CE₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
- CH₂CE₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
- 30 -CF₂CF(OR_FSO₂F)-CH₂CE₂-CF₂CF(OR_FSO₂F)- ;
- CH₂CF₂-CH₂CE₂-CF₂CF(R_F)- ;

- OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(C₃H₆CN)-CH₂CF₂- ;
- 5 -CF₂CF(OR_F-SO₂F)-CF₂CF(C₃H₆CN)-CH₂-CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(OR_FSO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(OR_FSO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(OR_FSO₂F)-CF₂CH₂- ;
- OCF₂CF(CF₃)OC₂F₄SO₂F ;
- 10 -CH₂CF₂-CF₂CF(C₃H₆CN)-CH₂CF₂- ; et
- CH₂CF₂-CF₂CF(C₃H₆CN)-CF₂- ;

associés respectivement avec les déplacements chimiques, exprimés en ppm,
en RMN du ¹⁹F, suivants:

- 15
- +45 ;
- 77 à -80 ;
- 83 ;
- 91 ;
- 20 -92 ;
- 93 ;
- 95 ;
- 108 ;
- 110 ;
- 25 -112 ;
- 113 ;
- 116 ;
- 119 ;
- 120 ;
- 30 -122 ;
- 125 ;

-127 ;
-144 ;
-161 à -165 ; et
-178 à -182.

5

21. Procédé de préparation d'un élastomère nitrile fluorosulfoné, caractérisé en ce que le copolymère obtenu dans l'une quelconque des revendications 3 à 16 est soumis à un étape de réticulation réalisée de préférence en présence de tétraphényl étain ou d'oxyde d'argent en proportion variant de 0,1 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids du copolymère nitrile fluorosulfoné, le mélange étant pressé (pression de 20 bars) à 175 °C pendant 2 heures puis à 200 °C pendant 24 heures et enfin à 220 °C pendant 12 heures.
22. Élastomère nitrile fluorosulfoné susceptible d'être obtenu par le procédé de la revendication 21.
23. Élastomère nitrile fluorosulfoné, selon la revendication 22 caractérisé en ce qu'il présente de très basses températures de transition vitreuse (T_g), ces températures de transition vitreuse qui sont mesurées selon la norme ASTM E-1356-98 sont comprises de préférence entre -43 et -22 °C, plus préférentiellement encore comprises entre -34 et -29 °C.
24. Élastomère nitrile fluorosulfoné selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce qu'il présente une viscosité inhérente mesurée selon la méthode ASTM D-2857-95 comprise entre 0,9 et 2,0 mL/g.
25. Élastomère nitrile fluorosulfoné selon la revendication 23 ou 24, caractérisé en ce qu'il présente une thermostabilité ATG jusqu'à 297 °C sous air à 10 °C/min, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

26. Utilisation d'un ou de plusieurs élastomères nitriles fluorosulfonés réticulables selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, pour:

- 5 - la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de composantes de piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol;
- 10 - l'obtention de joints d'étanchéité et de joints toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire); et
- 15 - pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).

27. Procédé de réticulation des groupements sulfonyles d'un polymère sulfoné choisi dans la famille des élastomères nitriles fluorosulfonés définis dans l'une quelconque des revendications 22 à 26, dans lequel :

- 20 - on met en contact ledit polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation; et
- 25 - au moins une fraction des liaisons formées lors de la réticulation porte une charge ionique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 01/01439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F214/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 735 095 A (NIPPON MEKTRON KK) 2 October 1996 (1996-10-02) page 3, line 50 - line 56 page 4, line 1 -page 5, line 55	1,3,16, 17,21-27
X	WO 00 12574 A (DYNEON LLC) 9 March 2000 (2000-03-09) examples	1,3,16, 17
X	DATABASE REGISTRY 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Database accession no. 203928-94-3 XP002188322 abstract	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2002

Date of mailing of the international search report

13/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 01/01439

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0735095	A	02-10-1996	JP 3223776 B2	29-10-2001
			JP 9111081 A	28-04-1997
			DE 69602665 D1	08-07-1999
			DE 69602665 T2	21-10-1999
			EP 0735095 A1	02-10-1996
			US 5565512 A	15-10-1996
WO 0012574	A	09-03-2000	CN 1321170 T	07-11-2001
			EP 1117710 A1	25-07-2001
			WO 0012574 A1	09-03-2000
			US 6294627 B1	25-09-2001